

## Large Area P-N Junction Nanowire Array And Method of Preparation Thereof

### Abstract

The invention relates to the silicon nanowires array and method of preparation thereof in the area of nano material. The present invention was characterized in that the said silicon nanowires of nano silicon wires array has a structure of P-N junction. The said method of preparation can be preformed by the following process: to prepare a mixture solution of hydrofluric acid and silver nitrate; the P-N junction silicon sheet cleaned by ultrasonic was put into the hydrothermal reaction kettle with reaction solution at the temperature of 30~60°C for 30~60 minutes. Silicon sheet was taken out of solution after cooled. The loose silver films on the surface of silicon sheet was deprived. After soaked and cleaned by de-ionized water, the silicon sheet was dried in an airing. Nickel nitrate might be added into the reaction solution. Present method has advantage of simple procedure, low operation temperature, low cost and energy consumption. The prepared P-N junction nano silicon wires arrays have a character of typical valve effect. This indicates a promising prospect in the field of micro-electron and nano-electron.

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

C01B 33/021



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03136182.X

[43] 公开日 2003 年 11 月 12 日

[11] 公开号 CN 1454841A

[22] 申请日 2003.5.19 [21] 申请号 03136182.X

[71] 申请人 清华大学

地址 100084 北京市 100084-82 信箱

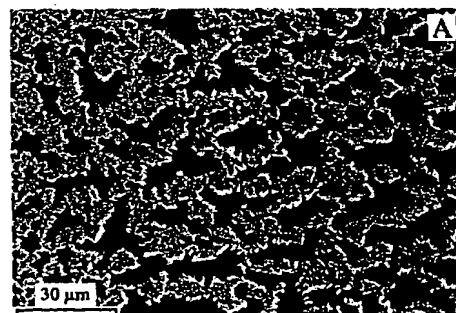
[72] 发明人 彭奎庆 朱 静

权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 1 页

[54] 发明名称 大面积 p-n 结纳米硅线阵列及其制备方法

[57] 摘要

本发明公开了一种属于纳米材料制备技术领域的纳米硅线阵列及其制备方法。其特征是纳米硅线阵列中的硅纳米线具有 p-n 结结构，所述制备方法为：配制氢氟酸和硝酸银溶液反应溶液；将经过清洗液超声清洗过的 p-n 结硅片浸入反应溶液的水热反应釜中并在 30-60℃ 处理 30-60 分钟；冷却后取出硅片，把硅片表面疏松的银薄膜去掉后，经去离子水清洗和浸泡，自然晾干。在反应溶液中，也可加入硝酸镍。由于本制备方法条件简单，低温制备，因而成本低，节能，所制备的 p-n 结纳米硅线阵列具有典型的整流效应，在微电子和纳电子行业具有重要的应用前景。



ISSN 1008-4274

1、大面积 p-n 结纳米硅线阵列，其特征在于：所述纳米硅线阵列中的硅纳米线具有 p-n 结结构。

2、根据权利要求 1 所述的 p-n 结纳米硅线阵列，其特征在于：其腐蚀溶液中含有氢氟酸和硝酸银，另外还可以加入硝酸镍。

3、一种制备如权利要求 1 所述的大面积 p-n 结纳米硅线阵列的方法，其特征在于：所述方法依次按如下步骤进行：

(1) 配制反应溶液，反应溶液由氢氟酸和硝酸银溶液组成，其中氢氟酸浓度为 2.5mol/L-10mol/L，硝酸银浓度为 0.01mol/l-0.06mol/l；

(2) 将经过清洗液超声清洗过的单晶 p-n 结硅片浸入盛有上述配制的反应溶液的水热反应釜中，封釜；

(3) 将上述水热反应釜放入烘箱，在 30—60℃处理 30—60 分钟；

(4) 取出水热反应釜在空气中自然冷却后，取出硅片，把硅片表面疏松的银薄膜去掉后，经去离子水清洗和浸泡，自然晾干。

4、根据权利要求 3 所述的制备方法，其特征在于：步骤 (1) 也可加入浓度为 0.02-0.10mol/l 硝酸镍。

## 大面积 p-n 结纳米硅线阵列及其制备方法

### 技术领域

本发明涉及一种纳米硅线阵列及其制备方法，尤其是涉及一种大面积 p-n 结纳米硅线阵列及其制备方法，属于纳米材料制备与应用技术领域。

### 背景技术

一维纳米材料由于其奇特的结构与物理性能，不仅为基础物理研究提供了可贵的研究对象，也预示着巨大的应用前景和经济利益，必将给传统的材料，微电子等领域带来革命性的改变。由于硅材料在传统微电子行业的重要地位，硅基纳米结构的材料受到了极大的关注。目前的纳米硅线制备方法主要有：化学汽相沉积法(CVD)，脉冲激光烧蚀法(Laser ablation)，物理蒸发法(Physical evaporation)等。这些方法由于生长机制的限制，通常需要相当高的温度和一些复杂的设备，从而造成较高的生产成本。如专利 00117242.5 中的硅线生长温度高达 1600—2000℃ [参见：中国专利 00117242.5，公开号 1277152，公开日期 2000.12.20]。目前我们提出了一种新的制备纳米硅线的技术 [参见：中国专利申请号 02104179.2，公开号 CN 1382626A，公开日期 2002.12.4]，这种技术不需要高温和复杂设备，可以在室温附近制备出大面积纳米硅线阵列。

P-n 结硅结构在传统微电子行业中具有极其重要的作用，但是硅的一维纳米同质结构的制备还少见报道。C.M. Lieber 等人报道了一维 p-n 结纳米硅线以及 p-n 硅线超晶格的合成 [参见：Gudiksen, M. S., Lauhon, L. J., Wang, J., Smith, D. C., Lieber, C. M. Nature 415 617-620 (2002)]。但是 p-n 结纳米硅线阵列的制备国际上还没有报道过。

### 发明内容

本发明的目的是提供一种制备工艺和设备简单、成本低、低温合成的大面积 p-n 结纳米硅线阵列及其方法，在接近室温附近所制备的大面积的 p-n 结纳米硅线阵列，具有典型的二级管整流效应。

本发明提供的大面积 p-n 结纳米硅线阵列，其特征在于：所述纳米硅线阵列中的硅纳米线具有 p-n 结结构。

在所述的 p-n 结纳米硅线阵列中, 其腐蚀溶液中含有氢氟酸和硝酸银, 另外还可以加入硝酸镍。

本发明提供一种制备大面积 p-n 结纳米硅线阵列的方法, 其特征在于: 所述方法依次按如下步骤进行:

(1) 配制反应溶液, 反应溶液由氢氟酸和硝酸银溶液组成, 其中氢氟酸浓度为 2.5mol/L-10mol/L, 硝酸银浓度为 0.01mol/l-0.06mol/l;

(2) 将经过清洗液超声清洗过的 p-n 结硅片浸入盛有上述配制的反应溶液的水热反应釜中, 封釜;

(3) 将上述水热反应釜放入烘箱, 在 30—60℃处理 30—60 分钟;

(4) 取出水热反应釜在空气中自然冷却, 取出硅片, 把硅片表面疏松的银薄膜去掉后, 经去离子水清洗和浸泡, 自然晾干。

在所述的制备方法中, 步骤 (1) 也可加入浓度为 0.02-0.10mol/l 硝酸镍。

在本发明中, 氢氟酸和硝酸银的作用为产生 p-n 纳米硅线, 硝酸镍则对 p-n 结纳米硅线阵列起改善作用。由于本制备方法条件简单, 不需要高温, 不需要复杂设备, 因而大大降低了制备的成本。另外所得到的 p-n 结纳米硅线阵列具有典型的整流效应, 在微电子和纳电子行业具有重要的应用前景。

试验证明它可达到预期目的。

#### 附图说明

图 1 为本发明的大面积 p-n 结纳米硅线阵列的扫描电镜图象。

图 2 为本发明的 p-n 结纳米硅线阵列的 I-V 曲线。

#### 具体实施方式

下面结合实施例对本发明做进一步说明:

本发明在 30—60℃的水溶液中, 在经乙醇, 丙酮, HF 酸和去离子水简单清洗过的单晶 p-n 结硅片衬底上直接一步腐蚀合成出了大面积 p-n 结纳米硅线阵列。其制备步骤如下:

(a) 配制反应溶液, 其中氢氟酸浓度在 2.5mol/L-10mol/L 之间, 硝酸银浓度在 0.01mol/l-0.06mol/l 之间, 同时也可加入 0.02-0.10mol/l 硝酸镍;

(b) 将经过无水乙醇, 氢氟酸, 去离子水超声清洗过的 p-n 结硅片浸入盛有所配反应溶液的水热反应釜中, 然后密封水热反应釜;

(c) 将水热反应釜放入烘箱, 在 30—60℃处理 30—60 分钟;

(d) 然后把水热反应釜取出在室温冷却 10-20 分钟后, 取出硅片, 把硅片表面疏松的银薄膜

去掉后,经去离子水 2-3 次清洗和浸泡大约 30 分钟后,自然晾干。

#### 实施例 1

首先将配制含有 4.6mol/l 氢氟酸, 0.01mol/l 硝酸银和 0.08mol/l 硝酸镍的反应溶液装入水热反应釜中;然后把经过无水乙醇,氢氟酸和去离子水超声清洗过的单晶 p-n 结硅片放入釜中;在 50℃处理 60 分钟,经去离子水 3-4 次浸泡清洗,自然晾干后就可获得 p-n 结纳米硅线阵列。

#### 实施例 2

首先将配制含有 4.6mol/l 氢氟酸, 0.015mol/l 硝酸银和 0.04mol/l 硝酸镍的反应溶液装入水热反应釜中;然后把经过无水乙醇,氢氟酸和去离子水超声清洗过的单晶 p-n 结硅片放入釜中;在 50℃处理 60 分钟,经去离子水 3-4 次浸泡清洗,自然晾干后就可获得 p-n 结纳米硅线阵列。

#### 实施例 3

首先将配制含有 4.6mol/l 氢氟酸, 0.02mol/l 硝酸银和 0.08mol/l 硝酸镍的反应溶液装入水热反应釜中;然后把经过无水乙醇,氢氟酸和去离子水超声清洗过的单晶 p-n 结硅片放入釜中;在 50℃处理 45 分钟,经去离子水 3-4 次浸泡清洗,自然晾干后就可获得 p-n 结纳米硅线阵列。

#### 实施例 4

首先将配制含有 4.6mol/l 氢氟酸, 0.03mol/l 硝酸银和 0.04mol/l 硝酸镍的反应溶液装入水热反应釜中;然后把经过无水乙醇,氢氟酸和去离子水超声清洗过的单晶 p-n 结硅片放入釜中;在 50℃处理 60 分钟,经去离子水 3-4 次浸泡清洗,自然晾干后就可获得 p-n 结纳米硅线阵列。

#### 实施例 5

首先将配制含有 4.6mol/l 氢氟酸, 0.04mol/l 硝酸银和 0.04mol/l 硝酸镍的反应溶液装入水热反应釜中;然后把经过无水乙醇,氢氟酸和去离子水超声清洗过的单晶 p-n 结硅片放入釜中;在 30℃处理 60 分钟,经去离子水 3-4 次浸泡清洗,自然晾干后就可获得 p-n 结纳米硅线阵列。

#### 实施例 6

首先将配制含有 4.6mol/l 氢氟酸, 0.05mol/l 硝酸银和 0.04mol/l 硝酸镍的反应溶液装

入水热反应釜中；然后把经过无水乙醇，氢氟酸和去离子水超声清洗过的单晶 p-n 结硅片放入釜中；在 50℃处理 60 分钟，经去离子水 3—4 次浸泡清洗，自然晾干后就可获得 p-n 结纳米硅线阵列。

#### 实施例 7

首先将配制含有 4.6mol/l 氢氟酸，0.06mol/l 硝酸银和 0.08mol/l 硝酸镍的反应溶液装入水热反应釜中；然后把经过无水乙醇，氢氟酸和去离子水超声清洗过的单晶 p-n 结硅片放入釜中；在 60℃处理 30 分钟，经去离子水 3—4 次浸泡清洗，自然晾干后就可获得 p-n 结纳米硅线阵列。

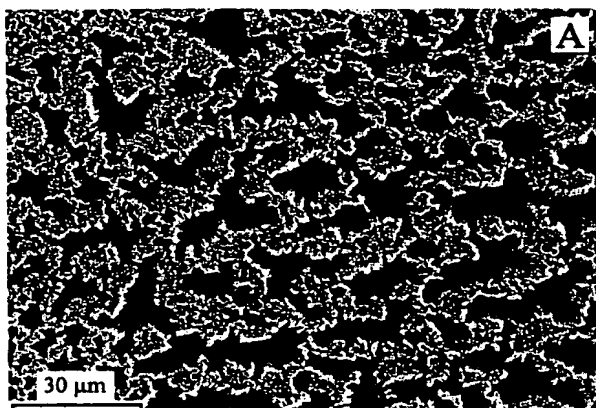


图 1

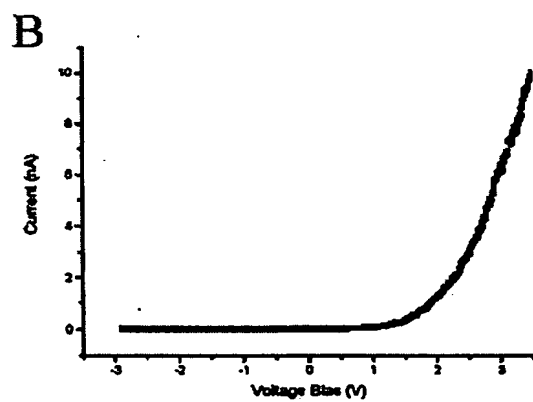


图 2